

*Л.А. ОНУЧАК, М.В. ЖИТКОВА, Р.А. МИНАХМЕТОВ  
Самарский государственный университет,  
В.Я. КАБО, А.К. НАЗАРОВА\*  
ОАО «ЛУКойл-Волга»*

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТУПЕНЧАТОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Для повышения нефтеотдачи пластов (сцементированные песчаники, известняк) используют закачку больших проб («оторочек») водных растворов неорганических и органических веществ, ПАВ, водорастворимых полимеров, многокомпонентных гелеобразующих систем. Фильтрационные течения этих систем сопровождаются комплексом физико-химических процессов, в том числе хроматографических, от понимания и учета которых зависят способы и эффективность обработки нефтеносных пластов реагентами, а также экологическая безопасность применяемых технологий. Для изучения этих процессов проводят трудоемкие ядерные испытания [1, 2]. Через массивные цилиндрические трубки, заполненные природным адсорбентом, фильтруют 1-2 поровых объема раствора реагента, затем вытесняют его пластовой водой. Концентрацию реагента на выходе из ядра определяют, анализируя подходящим методом выходящие фракции. Полученные зависимости концентрации реагента от объема (времени) закачки дают информацию о скорости движения реагента, размывающей зоны и др. На основании полученных данных моделируют поведение реагентов в пласте. Задачами моделирования процесса фильтрации нефтевытесняющих реагентов через пористую среду являются определение концентрационных профилей реагентов в движущейся зоне, оценка расстояния, на котором концентрация реагента в центре зоны начинает уменьшаться по сравнению с исходной концентрацией  $C_0$ , расчет смещения зон компонентов на заданном расстоянии от места закачки и др. [3]. Указанные задачи в общем случае могут быть решены на основе применения уравнений фронтальной динамики сорбции для различных типов изотерм адсорбции с учетом размывающих эффектов [4-6] и представлений теории ступенчатой хроматографии [7], как наиболее полно приближенной к реальным технологическим условиям (введение проб большого объема, т.н. «оторочек»).

Целью работы являлась разработка экспресс-методики изучения фильтрационного поведения некоторых водорастворимых реагентов (ацетамид, полиэтиленгликоль-400) при их течении через пористую среду песчаника, имитирующую пласт, с использованием метода микроколоночной жидкост-

---

\* © Онуцак Л.А., Житкова М.В., Минахметов Р.А., Кабо В.Я., Назарова А.К., 1999

ной хроматографии. Использовали элюиционный (проявительный) и ступенчатый (фронтальный) методы ввода проб.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с использованием жидкостного хроматографа «Милюхром-1» и цилиндрической металлической колонки длиной 6,4 см и внутренним диаметром 2 мм, заполненной размолотым кварцевым песком Чапаевского месторождения (Самарская область) с диаметром частиц 10-15 мкм. Объемная скорость элюента (дистиллированная вода) составляла 50 мкл/мин. Линейная скорость элюента  $u=L/t_M=6,4/140=4,6 \cdot 10^{-2}$  см/с, где  $t_M=140$  сек – время удерживания несорбирующего вещества (метанол). Использовали элюиционный (проявительный) и ступенчатый метод ввода проб. В первом случае объем пробы (водного раствора реагента) составлял 5-15 мкл, во втором – 100-150 мкл. Останавливая поток элюента, подавали пробу с постоянной скоростью (50 мкл/мин), которую затем вытесняли элюентом. Детектирование проводили при 194 нм (метанол), 196 нм (ацетамид) и 190 нм (ПЭГ-400).

Определяемыми хроматографическими параметрами являлись фактор задержки  $R_F$  и эффективный коэффициент продольной диффузии  $D_{эфф}$ , которые рассчитывали по известным формулам [8, 9]

$$R_F = \frac{u_c}{u} = \frac{t_M}{t_R}, \quad (1)$$

$$D_{эфф} = \frac{uH}{2}, \quad (2)$$

где  $t_M$ ,  $u$  и  $t_R$ ,  $u_c$  – время удерживания и линейные скорости несорбирующегося вещества и адсорбата;  $H$  – высота, эквивалентная теоретической тарелке.

Так как величина  $R_F$  связана с адсорбцией, то уточнение этой величины проводили сопоставлением статических исследований адсорбции реагентов из их водных растворов на кварцевом песке с динамическими (хроматографическими) исследованиями, полученными при скорости элюирования 50 мкл/мин (диаметр частиц песка в обоих случаях составлял 10-15 мкм). Статические значения адсорбции  $a$  (г/г) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m_a}, \quad (3)$$

где  $c_0$ ,  $c$  – исходная и равновесная концентрации адсорбата, г/см<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;  $m_a$  – масса адсорбента, г. Концентрации определяли оптическим методом.

## Обсуждение результатов

Одной из основных задач моделирования поведения реагентов в пласте является предсказание концентрационных профилей реагентов в движущейся зоне. Независимо от механизма воздействия отдельных компонентов на нефтяной пласт (на фронте распространения) движение «оторочки» вдоль пласта можно моделировать на основе представлений ступенчатой хроматографии, в соответствии с которыми условием сохранения ступени является превышение объемом пробы того объема, в котором произошло размытие [7]. На рис. 1 представлена ступенчатая хроматограмма ацетамида, полученная на колонке с кварцевым песком (элюент – дистиллированная вода). Исходная концентрация в пробе  $c_0=0,7\%$  масс. соответствует высоте ступени. Время выхода половинной концентрации ( $c/c_0=0,5$ ) составляет 180 с. Симметричная форма графика свидетельствует о равновесном хроматографическом процессе с константой адсорбции, не зависящей от концентрации.

Если же концентрация в пробе  $c_0 \geq 1\%$  масс., то соответствующая хроматограмма имеет растянутую тыльную границу (рис. 2). В условиях равновесной хроматографии асимметрия хроматограммы, как известно, связана с тем, что концентрация соответствует нелинейному участку изотермы сорбции. Элюционным методом установлено, что при вводе малых проб ( $V_{пр} < 15 \text{ мкл}$ ), содержащих раствор ацетамида в элюенте с концентрацией  $c_0 < 1\%$  масс., получаются практически симметричные пики, причем время удерживания  $t_R=180$  с не зависит от объема пробы. Если же  $c_0 > 1\%$  масс., то получается асимметричный пик (рис. 3,а), которому соответствует изотерма адсорбции ленгмюровского типа (рис. 3,б). Анализ данных, представленных на рис. 3,б, показывает, что линейная зависимость адсорбции  $a$  от концентрации  $c$  имеет место при  $c < 1\%$  масс., причем статическая и динамическая изотермы адсорбции практически совпадают. Это подтверждает вывод о том, что условия хроматографирования ( $u=4,6 \cdot 10^{-2}$  см/с) для ацетамида близки к равновесным.

Для ПЭГ-400 линейная зависимость  $a$  от  $c$  наблюдается при  $c < 2\%$  масс. (рис. 4). Статические значения адсорбции заметно выше, чем динамические. Очевидно, это связано с тем, что для крупных, по сравнению с ацетамидом, молекул ПЭГ-400 равновесные условия хроматографической сорбции наблюдаются при скоростях элюирования  $u < 10^{-2}$  см/с. Это согласуется с критерияльным условием, определяющим хроматографический режим – равновесный или неравновесный [10]:

$$u_{cr} = \frac{D_L}{d_p}, \quad (4)$$

где  $D_L$  – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в жидкой фазе;  $d_p$  – диаметр зерна адсорбента. Подставляя  $D_L \approx 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с,  $d_p = 10^3$  см (мкм), получим, что равновесные условия хроматографирования для ПЭГ-400 могут иметь место при  $u < 10^{-3}$  см/с.

Несмотря на то, что в реальных условиях нефтедобычи имеет место плоско-радиальное течение жидкости от нагнетательных к добывающей скважине, классическая гидродинамика показывает, что скорость элюента  $u$  (за исключением начальных участков) мало изменяется с увеличением расстояния от периметра закачки к центру [11]. Это позволяет перейти от радиальной модели фильтрации к цилиндрической [1, 2].

Для линейной (цилиндрической) модели однородного пористого слоя концентрационный профиль реагента (ступенчатая хроматография) может быть описан на основании аналитического или численного решения дифференциального уравнения фронтальной динамики [1, 2]:

$$\frac{dc}{dt} = D_{эфф} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - u \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{(1-\epsilon)\rho}{\epsilon\rho_w} \cdot \frac{\partial a}{\partial t} \quad (5)$$

$$\text{или} \quad \left\{ 1 + \frac{(1-\epsilon)\rho}{\epsilon\rho_w} \frac{\partial a}{\partial c} \right\} \frac{\partial c}{\partial t} = D_{эфф} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6)$$

Обозначая

$$\left\{ 1 + \frac{(1-\epsilon)\rho}{\epsilon\rho_w} \frac{\partial a}{\partial c} \right\} = \frac{1}{R_F} = \frac{t_R}{t_M} = \frac{u}{u_c}, \quad (7)$$

получим

$$\frac{1}{R_F} \frac{\partial c}{\partial t} = D_{эфф} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (8)$$

где  $c$  – массовая доля адсорбата в жидкой фазе, г/г;  $\epsilon$  – пористость зерна;  $\rho$  и  $\rho_w$  – плотности адсорбента и элюента, г/см<sup>3</sup>.

Уравнение (8) может быть представлено в безразмерных величинах:

$$\frac{1}{R_F} \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right) - \frac{\partial C}{\partial X}, \quad (9)$$

где  $T$  – безразмерное время, выраженное в единицах порового объема ( $T = ut/L$ );  $Pe$  – число Пекле зерна ( $Pe = uL/D_{эфф}$ );  $X = x/L$ ;  $C = c/c_0$ .

Аналитическое решение уравнений (8) и (9) возможно в условиях равновесной хроматографии ( $\frac{\partial a}{\partial c} = \text{const}$ ). Интегрирование (5) при использовании следующих граничных условий

$$\left\{ \begin{array}{l} C(0, T)=1 \text{ или } 0, \\ \frac{\partial C}{\partial X}(0, T)=0 \text{ и } C(X, 0)=0 \end{array} \right.$$

дает для безразмерной концентрации выходящего потока (равновесная хроматография)

$$C(T) = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left\{ \sqrt{\frac{PeR_F}{4T} \left( \frac{1}{R_F} - T \right)} \right\} + \exp(Pe) \operatorname{erfc} \left\{ \sqrt{\frac{PeR_F}{4T} \left( \frac{1}{R_F} + T \right)} \right\} \right]. \quad (10)$$

В этом уравнении  $\operatorname{erfc}$  представляет собой функцию, связанную с кривой Гаусса (с табличным интегралом ошибок  $\Phi(X)$ ):

$$\operatorname{erfc}(X) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \Phi(X)). \quad (11)$$

В зависимости от соотношения величины  $T$  и  $T_s$ , где  $T_s$  – безразмерное время, соответствующее закачиваемому объему пробы, концентрационные профили реагентов могут быть описаны как:

$$C(T) = \begin{cases} C(T), & \text{если } 0 \leq T \leq T_s, \\ C(T) - C(T - T_s), & \text{если } T \geq T_s. \end{cases}$$

При большом объеме ( $T > T_s$ ) уравнение (10) дает симметричный ступенчатый профиль концентрации на выходе из колонки, причем высота ступени равна исходной концентрации реагента  $C=c/c_0=1$ .

Очевидно, что параметры, входящие в уравнение (8) ( $R_F$ ,  $D_{эфф}$ ), могут быть определены как с использованием ступенчатых, так и элюционных хроматограмм (пиков). Второй способ более предпочтителен ввиду большей простоты и экспрессности.

Элюционным методом установлено, в исследованной хроматографической системе  $t_M=140$  с (метанол),  $t_R=180$  с (ацетамид) и  $t_R=193$  с (ПЭГ-400). Исходя из этих данных, а также значений  $H$  (ВЭТТ), были рассчитаны параметры  $R_F$  и  $D_{эфф}$ , которые представлены в таблице.

С использованием уравнения (10) и полученных элюционным методом значений  $R_F$  и  $D_{эфф}$  рассчитана ступенчатая хроматограмма ацетамида при  $c_0=0,7\%$  (линейная равновесная хроматография). Расчетные точки совпадают с экспериментальной кривой, рис. 1.

**Параметры фильтрации ( $R_F$ ,  $D_{эфф}$ ) ацетамида и ПЭГ-400  
в системе «вода - кварцевый песок»**

(размер частиц песка 10-15 мкм, скорость элюирования  $4,6 \cdot 10^{-2}$  см/с)

Адсорбат	Параметры фильтрации		
	Фактор задержки, $R_F$	Высота, эквивалентная теоретической тарелке, $H$ (см)	Эффективный коэффициент продольной диффузии, $D_{эфф}$ (см <sup>2</sup> /с)
Ацетамид	0,777	0,397	$8,97 \cdot 10^{-3}$
ПЭГ-400	0,725	0,269	$6,21 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, используя метод микроколоночной жидкостной хроматографии, на колонках, заполненных природным адсорбентом, можно быстро и с большой точностью получать параметры, количественно описывающие фильтрационное поведение нефтевывесняющих реагентов в пористой среде при различных скоростях и составах подвижной фазы. Имеющиеся в научной литературе решения задач равновесной и неравновесной фронтальной динамики сорбции одно- и многокомпонентных систем [1, 2, 4-6] с использованием представлений ступенчатой хроматографии позволяют прогнозировать закономерности движения и размытия зон реагентов в пористой среде нефтеносных пластов.

**Библиографический список**

1. Sorbie K., Parker A., Clifford P. // J. Society of Petroleum Engineers, 1985. № 14231. P. 1-13.
2. Hubbard S., Roberts L.J. Sorbie K.S. // SPE Reservoir Engineering, November 1988. P. 1257-1267.
3. Онучак Л.А., Назарова А.К. // Сб. докладов I научно-производственной конференции по повышению нефтеотдачи пластов. Самара: Нефтяная компания «ЛУКОЙЛ», 1997. С. 15-18.
4. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 163 с.
5. Калинин А.И. // Журнал физ. хим. 1985. Т. 59. С. 60.
6. Громов Ю.А. // Журнал физ. хим. 1994. Т. 68. № 12; 1995. Т. 69. № 2. С. 318-320.
7. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Зав. лаборатория. 1963. Т. 29. № 1. С. 14-18.
8. Etre L.S. // Pure and appl. chem. 1993. V. 65. № 4. P. 845.
9. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. С. 50.
10. Остерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот М.: Наука, 1985. С. 125.
11. Моррис М. Течение однородных жидкостей в пористой среде М.: Гостоптехиздат, 1949.

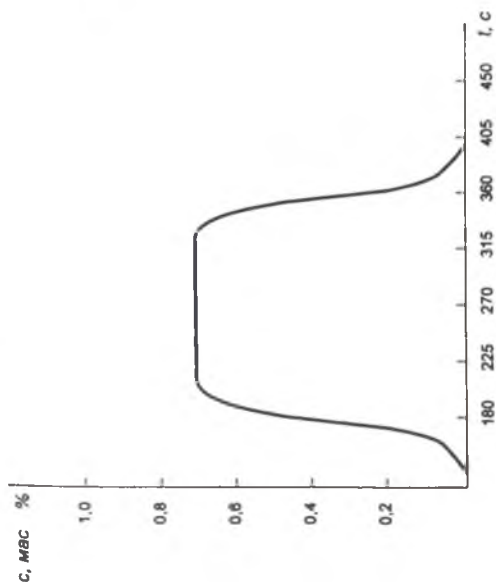


Рис. 1. Ступенчатая хроматограмма ацетамида, полученная на колонке с кварцевым песком (10-15 мкм), элюент - дистиллированная вода, линейная скорость элюента  $4,6 \cdot 10^{-2}$  см/с (50 мкл/мин), УФ-детектор  $\lambda=196$  нм, концентрация  $c_p=0,7\%$  мас. в пробе объемом 150 мкл

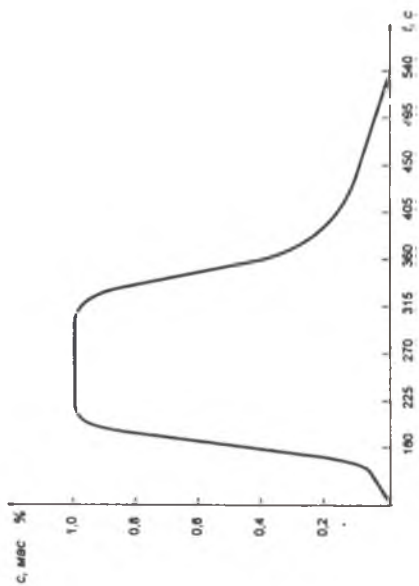


Рис. 2. Ступенчатая хроматограмма ацетамида (условия хроматографирования см. рис.1): концентрация  $c_p=1\%$  мас. в пробе объемом 90 мкл

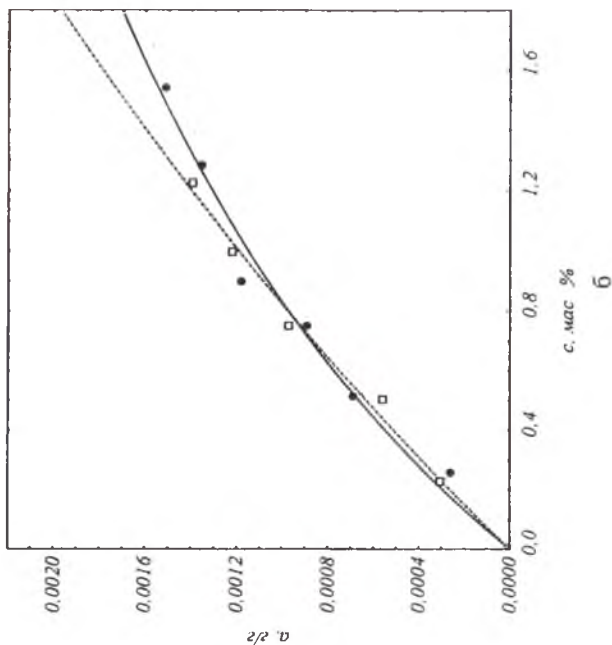
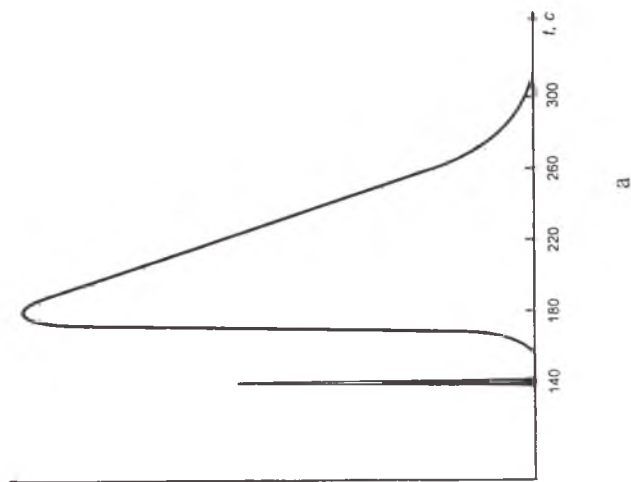


Рис. 3. Хроматографические пики метанола и ацетамида (а) и изотерма адсорбции ацетамида (б), рассчитанная по методу Глюкауфа (условия хроматографирования см. рис. 1): а - проба 15 кмл 1,5% раствора ацетамида; б - светлые точки - результаты статистических исследований адсорбции



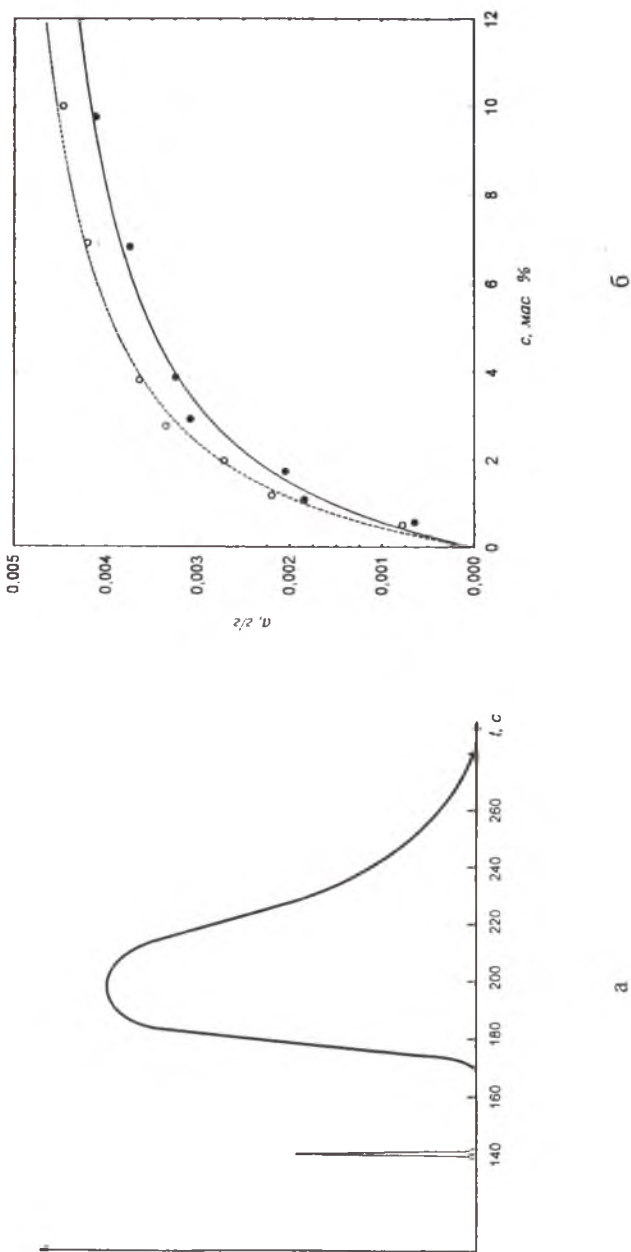


Рис. 4. Хроматографические пики метанола и ПЭГ-400 (а) и изотерма адсорбции ПЭГ-400 (б), рассчитанная по методу Глюкауфа (условия хроматографирования см. рис. 1): а - проба 10 кмл 10% раствора ПЭГ-400, УФ-детектор  $\lambda=196$  нм; б - светлые точки - результаты статических исследований адсорбции